

**SEALING MATERIAL, METHOD OF SEALING SEMICONDUCTOR OR THE LIKE,  
PROCESS FOR PRODUCING SEMICONDUCTOR DEVICE, AND SEMICONDUCTOR  
DEVICE**

Patent Number: JP2002194215  
Publication date: 2002-07-10  
Inventor(s): OUCHI KATSUYA; OKAMOTO TOSHIHIKO; SAKAMOTO HARUMI  
Applicant(s): KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD  
Requested Patent: JP2002194215  
Application Number: JP20000394823 20001226  
Priority Number(s):  
IPC Classification: C08L83/05; C09K3/10; H01L23/29; H01L23/31  
EC Classification:  
Equivalents:

---

**Abstract**

---

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To provide a sealing material having high reliability because of low moisture absorbency, having high utility because of low viscosity and rapid curability, and excellent in high-frequency characteristics with low permittivity and low dielectric dissipation factor, a method for sealing electronic parts, an electric circuit, an electric contact point or a semiconductor, with high reliability, high utility and excellent high-frequency characteristics, a process for producing a semiconductor device, and a semiconductor device having high reliability, high utility and excellent high-frequency characteristics.

**SOLUTION:** The sealing material contains as the essential constituents (A) an organic compound having at least two carbon-carbon double bonds reactive with an SiH group in the molecule, (B) a silicon compound having at least two SiH groups in the molecule, and (C) a hydrosilylation catalyst.

---

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2002-194215

(P2002-194215A)

(43) 公開日 平成14年7月10日 (2002.7.10)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テームコード* (参考)
C 0 8 L 83/05		C 0 8 L 83/05	4 H 0 1 7
C 0 9 K 3/10		C 0 9 K 3/10	G 4 J 0 0 2
			Z 4 M 1 0 9
H 0 1 L 23/29		H 0 1 L 23/30	R
23/31			
審査請求 未請求 請求項の数11 O L (全 14 頁)			

(21) 出願番号 特願2000-394823 (P2000-394823)

(22) 出願日 平成12年12月26日 (2000.12.26)

(71) 出願人 000000941

鎭源化学工業株式会社

大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号

(72) 発明者 大内 克哉

兵庫県神戸市垂水区舞子台6-6-521

(72) 発明者 岡本 敏彦

兵庫県神戸市垂水区小東山6-11-21

(72) 発明者 坂本 晴美

兵庫県神戸市垂水区塩屋町6-31-17三青  
荘1321号

(74) 代理人 100086586

弁理士 安富 康男 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 封止剤、半導体等の封止方法、半導体装置の製造方法、および半導体装置

(57) 【要約】

【課題】 低吸湿性であって信頼性が高く、低粘度、速硬化性であり実用性の高く、かつ低誘電率、低誘電正接であって高周波特性に優れた封止剤を提供すること。また、高信頼性、高実用性、高周波数特性を有する電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体の封止方法、および、半導体装置の製造方法を提供すること。さらに、高信頼性、高実用性、高周波数特性を有する半導体装置を提供すること。

【解決手段】 Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有するケイ素化合物、および(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する封止剤。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 (A) SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有するケイ素化合物、および(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有することを特徴とする封止剤。

【請求項2】 上記(A)成分が、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものであることを特徴とする、請求項1に記載の封止剤。

【請求項3】 上記(A)成分が、構成元素としてC、H、Oおよびハロゲンのみからなるものであることを特徴とする、請求項1または2に記載の封止剤。

【請求項4】 上記(A)成分が、SiH基と反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物であることを特徴とする、請求項1~3のいずれか1項に記載の封止剤。

【請求項5】 上記(B)成分の分子量が50~700であることを特徴とする、請求項1~4のいずれか1項に記載の封止剤。

【請求項6】 23℃における粘度が1000Pa・s以下であり、23℃で液状であることを特徴とする、請求項1~5のいずれか1項に記載の封止剤。

【請求項7】 半導体を封止するために用いられる請求項6に記載の封止剤。

【請求項8】 請求項1~6のいずれか1項に記載の封止剤によって電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体を封止することを特徴とする、電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体の封止方法。

【請求項9】 請求項7に記載の封止剤によって半導体を封止することを特徴とする、半導体の封止方法。

【請求項10】 請求項1~7のいずれか1項に記載の封止剤によって半導体を封止することを特徴とする、半導体装置の製造方法。

【請求項11】 請求項1~7のいずれか1項に記載の封止剤によって半導体が封止されてなる半導体装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は封止剤に関するものであり、更に詳しくは低吸湿性であって信頼性が高く、低粘度、低温速硬化性であり実用性の高く、かつ低誘電率、低誘電正接であって高周波特性に優れた封止剤、それによって電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体を封止する電子部品、電気回路あるいは半導体等の封止方法あるいは半導体装置の製造方法、およびそれによって半導体が封止されてなる半導体装置に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 封止剤、特に半導体用の封止剤として

は、多官能エポキシ化合物、フェノールノボラック系硬化剤、無機質充填剤を主成分としたエポキシ樹脂組成物が、広く用いられている。また、近年、半導体パッケージの小型化要求等に伴い、TAB封止、フリップチップ接続用のアンダーフィル封止等をはじめとして液状の封止剤が用いられるようになっており、これら液状封止剤には主としてエポキシ化合物、酸無水物系硬化剤、無機質充填剤を主成分としたエポキシ樹脂組成物が、広く用いられている。これらの封止剤に要求される基本的な特性は、はんだリフロー等の熱履歴によっても部品に不具合を生じさせない耐熱性、接着性等である。

【0003】 しかし近年では、半導体の高密度化および大型化ならびに電子部品の実装方式の変化により、従来にも増して耐吸湿クラック性が強く求められるようになっている。特に液状封止剤では酸無水物系硬化剤を用いることによる吸湿性低下の困難さから重要な問題となっている。

【0004】 また、一般にエポキシ樹脂組成物は硬化に高温、長時間を要し、半導体パッケージ等の製造が困難であり製造サイクルが長くなる。製造を容易にしサイクルを速くして製造コストを軽減するために、低温速硬化性が要求されている。液状封止剤では半導体の大型化による流動性のさらなる向上が求められている。さらに、近年半導体回路の駆動周波数の高周波化、通信周波数の高周波化等により、半導体、および電気回路の封止剤にも高周波特性の良好なもの、すなわち低誘電率、低誘電正接である材料が求められている。

【0005】 以上のような問題から、シリコン樹脂で変成するなどエポキシ樹脂組成物でも改良が試みられているが、本質的にエポキシ樹脂に由来する吸湿性、誘電特性等の問題により必ずしも十分な解決に至っていない。また、PPS等の熱可塑性樹脂を用いる封止剤も提案されているが、熱可塑性樹脂であることから低粘度化には限界があり、液状封止方式まで含めた汎用性に欠けるものである。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】 従って、本発明の目的は、低吸湿性であって信頼性が高く、低粘度、速硬化性であり実用性の高く、かつ低誘電率、低誘電正接であって高周波特性に優れた封止剤を提供することである。また、高信頼性、高実用性、高周波数特性を有する電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体の封止方法、および、半導体装置の製造方法を提供することである。さらに、高信頼性、高実用性、高周波数特性を有する半導体装置を提供することである。

## 【0007】

【課題を解決するための手段】 かかる課題を解決するために本発明者らは鋭意研究の結果、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物と、1分子中に少なくとも2個のS

i H基を含有するケイ素化合物を必須成分として封止剤とすることにより、上記課題を解決できることを見出し、本発明に至った。すなわち、本発明は、(A) Si H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物、(B) 1分子中に少なくとも2個のSi H基を含有するケイ素化合物、および(C) ヒドロシリル化触媒、を必須成分として含有する封止剤である。また本発明は、上記封止剤によって電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体を封止する、電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体の封止方法でもある。さらに本発明は、上記封止剤によって半導体を封止する、半導体装置の製造方法でもある。さらにまた本発明は、上記封止剤によって半導体が封止されてなる半導体装置でもある。以下、本発明を詳細に説明する。

【0008】まず、本発明における(A)成分について説明する。(A)成分はSi H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物である。このような化合物としては、ポリシロキサン-有機ブロックコポリマーやポリシロキサン-有機グラフトコポリマーのようなシロキサン単位(Si-O-Si)を含むものではなく、構成元素としてC、H、N、O、Sおよびハロゲンのみからなるものが好ましい。シロキサン単位を含むもの場合は、ガス透過性やはじきの問題があるからである。Nおよび/またはSを含むもの場合は硬化性が低くなる傾向があるため、より好ましくはC、H、Oおよびハロゲンのみからなるものである。ハロゲンを含むもの場合は燃焼時に毒性物質を発生する恐れがあるため、さらに好ましくはC、HおよびOのみからなるものである。

【0009】(A)成分の構造を、骨格部分と、その骨格に共有結合によって(場合によっては2個以上の置換基を介して)結合しているかつSi H基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を有する基(アルケニル基)とに分けて表した場合、アルケニル基は分子内のどこに存在してもよい。有機化合物である(A)成分の骨格としては、特に限定はなく有機重合体骨格または有機単量体骨格を用いればよい。

【0010】有機重合体骨格の例としては、ポリエーテル系、ポリエステル系、ポリアリレート系、ポリカーボネート系、飽和炭化水素系、ポリアクリル酸エステル系、ポリアミド系、フェノール-ホルムアルデヒド系(フェノール樹脂系)、ポリイミド系の骨格を用いることができる。このような骨格は線状であってよいし、枝分かれ状であってもよい。また有機単量体骨格としては例えばフェノール系、ビスフェノール系、ベンゼン、ナ

フタレンなどの芳香族炭化水素系、脂肪族炭化水素系、およびこれらの混合物が挙げられる。(A)成分のアルケニル基としてはSi H基と反応性を有するものであれば特に制限されないが、下記一般式(1)

【0011】

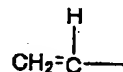
【化1】



10 【0012】(式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示されるアルケニル基が反応性の点から好適である。また、原料の入手の容易さからは、

【0013】

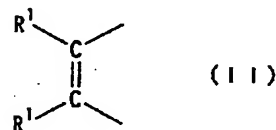
【化2】



【0014】が特に好ましい。また、(A)成分のアルケニル基としては、下記一般式(11)

20 【0015】

【化3】

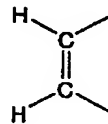


【0016】(式中R<sup>1</sup>は水素原子あるいはメチル基を表す。)で示されるアルケニル基が、硬化物の耐熱性が高いという点から好適である。また、原料の入手の容易

30 さからは、

【0017】

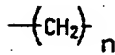
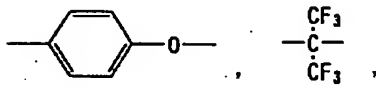
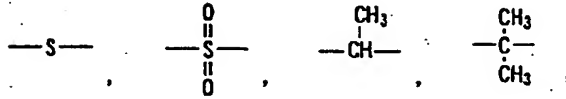
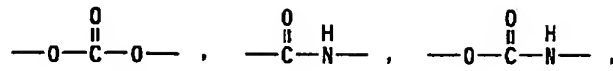
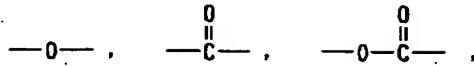
【化4】



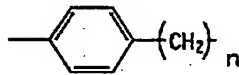
【0018】が特に好ましい。アルケニル基は2個以上の置換基を介して(A)成分の骨格部分に共有結合していても良く、このような2個以上の置換基としては炭素数0~10の置換基であれば特に制限はないが、構成元素としてC、H、N、O、Sおよびハロゲンのみからなるものが好ましい。これらの置換基の例としては、

【0019】

【化5】



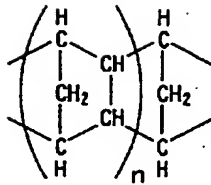
(nは1～10の数を表す。)



(nは0～4の数を表す。)

[0020]

[化6]



(nは0～4の数を表す。)

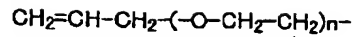
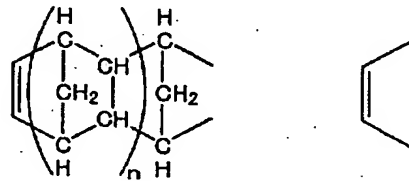
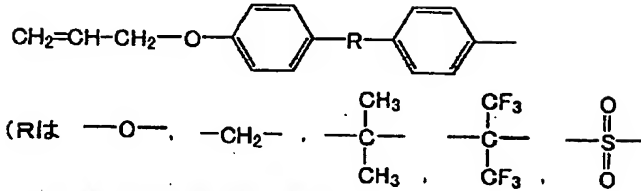
[0021]等が挙げられる。また、これらの2個以上の置換基の2つ以上が共有結合によりつながって1つの

2個以上の置換基を構成していてもよい。以上のような骨格部分に共有結合する基の例としては、ビニル基、アリル基、メタリル基、アクリル基、メタクリル基、2-ヒドロキシ-3-(アリルオキシ)プロピル基、2-アリルフェニル基、3-アリルフェニル基、4-アリルフェニル基、2-(アリルオキシ)フェニル基、3-(アリルオキシ)フェニル基、4-(アリルオキシ)フェニル基、2-(アリルオキシ)エチル基、2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、3-アリルオキシ-2,2-ビス(アリルオキシメチル)プロピル基、

[0022]

[化7]

7

(nは5 $\geq$ n $\geq$ 2を満足する数を表す。)

(nは0~4の数を表す。)

【0023】等が挙げられる。(A)成分としては、上記のように骨格部分とアルケニル基とに分けて表現したい、低分子量化合物も用いることができる。これらの低分子量化合物の具体例としては、ブタジエン、イソブレン、オクタジエン、デカジエンなどの脂肪族鎖状ポリエン化合物系、シクロペンタジエン、シクロオクタジエン、ジシクロペンタジエン、トリシクロペンタジエン、ノルボルナジエンなどの脂肪族環状ポリエン化合物系、ビニルシクロペンテン、ビニルシクロヘキセンなどの置換脂肪族環状オレフィン化合物系などが挙げられる。

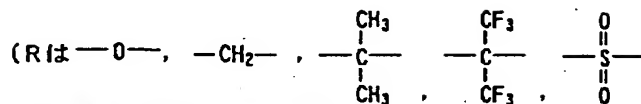
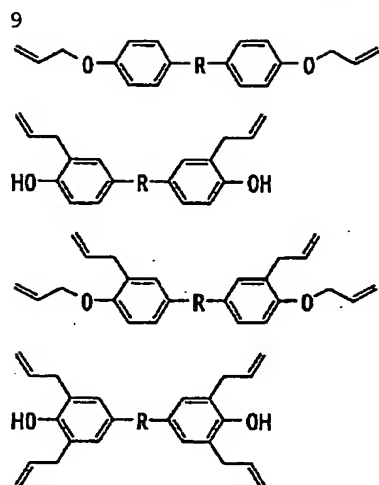
【0024】上記した(A)成分としては、耐熱性をより向上し得るという観点からは、SiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を(A)成分1gあたり0.001mol以上含有するものが好ましく、1gあたり0.005mol以上含有するものがより好ましく、

0.008mol以上含有するものが特に好ましい。具体的な例としては、ブタジエン、イソブレン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、シクロヘキサジエン、デカジエン、ジアリルフタレート、トリメチロールプロパンジアリルエーテル、ペンタエリスリトールトリアリルエーテル、ジビニルベンゼン類(純度50~100%のもの、好ましくは純度80~100%のもの)、1,3-ジイソプロペニルベンゼン、1,4-ジイソプロペニルベンゼン、およびそれらのオリゴマー、1,2-ポリブタジエン(1,2比率10~100%のもの、好ましくは1,2比率50~100%のもの)、

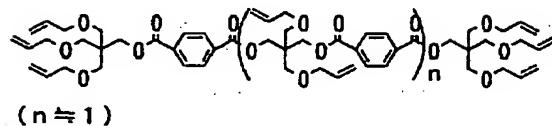
【0025】

【化8】

(6)



から選ばれる2個の基を表す。)



【0026】などが挙げられる。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数は、平均して1分子当たり少なくとも2個あればよいが、耐熱性をより向上し得るという観点から、2を超えることが好ましく、3個以上であることがより好ましく、4個以上であることが特に好ましい。(A)成分のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数が1分子内当たり1個以下の場合、(B)成分と反応してもグラフト構造となるのみで架橋構造とならない。

【0027】(A)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。具体的には23℃における粘度が200Pa・s以下のものが好ましく、50Pa・s以下のものがより好ましく、20Pa・s以下であるものがさらに好ましい。

【0028】(A)成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。具体的には、分子量が50~100,000のものが好ましく、50~1,000のものがより好ましく、50~500のものがさらに好ましい。

【0029】さらに(B)成分との反応性を高めるため、(A)成分としては、SiH基と反応性を有するビニル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物

であることが好ましく、さらに好ましくはビニル基を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であることが好ましい。

【0030】また、(B)成分との反応性をさらに高めるため、(A)成分としては、SiH基と反応性を有するアリル基を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物であることが好ましく、さらに好ましくはアリル基を1分子中に少なくとも2個含有する有機化合物であることが好ましい。また、その工業的入手性の容易さから、好ましい(A)成分の具体例としてポリブタジエン、ビニルシクロヘキセン、シクロペンタジエン、ジシクロペンタジエン、ジビニルビフェニル、またはビスフェノールAジアリルエーテルを挙げることが出来る。

【0031】また、(B)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物と、SiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサンとの反応物も好ましい。この場合、反応物の(B)成分との相溶性をさらに高めるために、反応物から未反応の炭素-炭素二重結合を有する有機化合物などを脱揮などにより除去したものをを用いることもできる。

【0032】このような反応物である(A)成分の例としては、ビスフェノールAジアリルエーテルと1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応

30

40

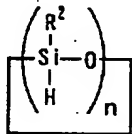
50

物、ビニルシクロヘキセンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物、ジシクロペンタジエンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物などを挙げることができる。上記したような各種(A)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0033】次に、(B)成分である1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する化合物について説明する。本発明に使用できるSiH基を有する化合物については特に制限がなく、例えば国際公開WO96/15194に記載される化合物で、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有するものなどが使用できる。これらのうち、入手性の面からは、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する鎖状及び/又は環状オルガノポリシロキサンが好ましく、(A)成分との相溶性が良いという観点から、さらに、下記一般式(III)

【0034】

【化9】



(III)

【0035】(式中、R²は炭素数1~6の有機基を表し、nは3~10の数を表す。)で表される、1分子中に少なくとも2個のSiH基を有する環状オルガノポリシロキサンが好ましい。なお、一般式(III)で表される化合物中の置換基R²は、C、HおよびOから構成されるものであることが好ましく、炭化水素基であることがより好ましい。

【0036】(B)成分の分子量は特に制約はなく任意のものが好適に使用できるが、より流動性を発現しやすいという観点からは低分子量のものが好ましく用いられる。具体的には、分子量が50~100, 000のものが好ましく、50~1, 000のものがより好ましく、50~700のものがさらに好ましい。

【0037】また、前記(A)成分と良好な相溶性を有するという観点からは、(B)成分としては、鎖状及び/又は環状のヒドロジェンオルガノポリシロキサンと、炭素-炭素二重結合を有する有機化合物から選ばれた1種以上の化合物(以降(E)成分と称する)との反応物(この反応物は反応後も1分子中に少なくとも2個のSiH基を含有する。例えば、ヒドロジェンポリシロキサンと、そのヒドロジェンポリシロキサンに含有されるSiH基のモル数より少ないモル数の炭素-炭素二重結合を含有する有機化合物との反応物)も好ましい。この場合、反応物の(A)成分との相溶性をさらに高めるために、該反応物から未反応のヒドロジェンポ

リシロキサン類などを脱揮などにより除去したものを用いることもできる。

【0038】(E)成分はSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合を1分子中に少なくとも1個含有する有機化合物であって、前記(A)成分と同じ説明のものも使用できる。(B)成分の(A)成分に対する相溶性が高くし得るという観点からは、(E)成分の好ましい具体例として、ノボラックフェノールのアリルエーテルおよびビスフェノールAジアリルエーテル、2, 2'-ジアリルビスフェノールA、ジアリルフタレート、フタル酸のビス(2-アリルオキシエチル)エステル、スチレン、α-メチルスチレン、アリル末端ポリプロピレンオキシド及びポリエチレンオキシドなどが挙げられる。

(E)成分の有機化合物は、単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0039】(B)成分としては、他の成分との均一な混合、および良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。具体的には23℃における粘度が200Pa・s以下のものが好ましく、50Pa・s以下のものがより好ましく、20Pa・s以下であるものがさらに好ましい。

【0040】上記したような(B)成分の具体例としては、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 3, 5, 7, 9-ペンタメチルシクロペンタシロキサン、ポリメチルヒドロジェンシロキサン、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジビニルベンゼンの反応物、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物などを挙げることができる。上記したような各種(B)成分は単独もしくは2種以上のものを混合して用いることが可能である。

【0041】上記したような(A)成分/(B)成分の組み合わせとしては、例えばビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、ビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの反応物、ビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、ビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジビニルベンゼンの反応物、ビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、1, 2-ポリブタジエン/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、1, 2-ポリブタジエン/1, 3, 5, 7



ーテトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの反応物、1, 2-ポリブタジエン/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、1, 2-ポリブタジエン/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジビニルベンゼンの反応物、1, 2-ポリブタジエン/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 2-ポリブタジエンの混合物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの混合物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの混合物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの混合物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジビニルベンゼンの反応物、ビスフェノールAジアリルエーテルと1, 2-ポリブタジエンの混合物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの反応物、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビニルシクロヘキセンの反応物、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジビニルベンゼンの反応物、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとビスフェノールAジアリルエーテルの反応物、ジビニルベンゼンと1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンの反応物/1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンとジシクロペンタジエンの反応物、などをはじめとして、(A)成分の具体例として挙げたものおよびそれらの各種混合物/

成分の具体例として挙げたものおよびそれらの各種混合物、の各種組み合わせを挙げることができる。

【0042】上記したような(A)成分と(B)成分の混合比率は、必要な強度を失わない限りは特に限定されないが、一般に前記(A)成分中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合の数(X)と、前記(B)成分中のSiH基の数(Y)との比が、 $2 \geq Y/X \geq 0.5$ であることが好ましく、 $Y/X > 2$ 、あるいは $0.5 > Y/X$ の場合は、十分な硬化性が得られず、充分な強度が得られない場合があり、耐熱性も低くなりうる。さらに、非着体との接着性が良好になり得るという観点から、 $Y/X > 1$ であることが好ましく、 $Y/X \geq 1.2$ であることがより好ましい。

【0043】次に(C)成分であるヒドロシリル化触媒について説明する。ヒドロシリル化触媒としては、ヒドロシリル化反応の触媒活性があれば特に限定されないが、例えば、白金の単体、アルミナ、シリカ、カーボンブラックなどの担体に固体白金を担持させたもの、塩化白金酸、塩化白金酸とアルコール、アルデヒド、ケトンなどとの錯体、白金-オレフィン錯体(例えば、 $Pt(CH_2=CH_2)_2(PPh_3)_2$ 、 $Pt(CH_2=CH_2)_2Cl_2$ )、白金-ビニルシロキサン錯体(例えば、 $Pt(ViMe_2SiOSiMe_2Vi)_n$ 、 $Pt[(MeViSiO)_m]_n$ )、白金-ホスフィン錯体(例えば、 $Pt(PPh_3)_4$ 、 $Pt(PBu_3)_4$ )、白金-ホスファイト錯体(例えば、 $Pt[P(OPh)_3]_4$ 、 $Pt[P(OBu)_3]_4$ ) (式中、Meはメチル基、Buはブチル基、Viはビニル基、Phはフェニル基を表し、n、mは、整数を示す。)、ジカルボニルジクロロ白金、カールシュテット(Karstedt)触媒、また、アシュビー(Ashby)の米国特許第3159601号および3159662号明細書中に記載された白金-炭化水素複合体、ならびにラモロー(Lamoreaux)の米国特許第3220972号明細書中に記載された白金アルコラート触媒が挙げられる。さらに、モディック(Modic)の米国特許第3516946号明細書中に記載された塩化白金-オレフィン複合体も本発明において有用である。

【0044】また、白金化合物以外の触媒の例としては、 $RhCl(PPh)_3$ 、 $RhCl_3$ 、 $RhAl_2O_3$ 、 $RuCl_3$ 、 $IrCl_3$ 、 $FeCl_3$ 、 $AlCl_3$ 、 $PdCl_2 \cdot 2H_2O$ 、 $NiCl_2$ 、 $TiCl_4$ 、などが挙げられる。これらの中では、触媒活性の点から塩化白金酸、白金-オレフィン錯体、白金-ビニルシロキサン錯体などが好ましい。また、これらの触媒は単独で使用してもよく、2種以上併用してもよい。

【0045】ヒドロシリル化触媒の添加量は特に限定されないが、十分な硬化性を有し、かつ封止剤のコストを比較的安く抑えるために、(B)成分中のSiH基1モ

ルに対して、 $10^{-1} \sim 10^{-8}$  モルの範囲が好ましく、より好ましくは、 $10^{-2} \sim 10^{-6}$  モルの範囲である。また、上記触媒には助触媒を併用することが可能であり、例としてトリフェニルホスフィンなどのリン系化合物、ジメチルマレートなどの1, 2-ジエステル系化合物、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-ブチンなどのアセチレンアルコール系化合物、単体の硫黄などの硫黄系化合物、トリエチルアミンなどのアミン系化合物などが挙げられる。助触媒の添加量は特に限定されないが、触媒1モルに対して、 $10^{-2} \sim 10^2$  モルの範囲が好ましく、より好ましくは $10^{-1} \sim 10$  モルの範囲である。

【0046】さらに本発明の封止剤の保存安定性を改良する目的、あるいは製造過程でのヒドロシリル化反応の反応性を調整する目的で、硬化遅延剤を使用することができる。硬化遅延剤としては、脂肪族不飽和結合を含有する化合物、有機リン化合物、有機イオウ化合物、窒素含有化合物、スズ系化合物、有機過酸化化合物などが挙げられ、これらを併用してもかまわない。脂肪族不飽和結合を含有する化合物として、プロパギルアルコール類、エン-イン化合物類、マレイン酸エステル類などが例示される。有機リン化合物としては、トリオルガノフォスフィン類、ジオルガノフォスフィン類、オルガノフォスホン類、トリオルガノフォスファイト類などが例示される。有機イオウ化合物としては、オルガノメルカプタン類、ジオルガノスルフィド類、硫化水素、チアゾール、ベンゾチアゾール、ベンゾチアゾールジサルファイドなどが例示される。窒素含有化合物としては、アンモニア、テトラメチルエチレンジアミンなどの1~3級アルキルアミン類、アリールアミン類、尿素、ヒドラジンなどが例示される。スズ系化合物としては、ハロゲン化第一スズ2水和物、カルボン酸第一スズなどが例示される。有機過酸化化合物としては、ジ-*tert*-ブチルペルオキシド、ジクミルペルオキシド、ベンゾイルペルオキシド、過安息香酸-*tert*-ブチルなどが例示される。

【0047】これらの硬化遅延剤のうち、遅延活性が良好で原料入手性がよいという観点からは、ベンゾチアゾール、チアゾール、ジメチルマレート、3-ヒドロキシ-3-メチル-1-ブチンが好ましい。高温での遅延活性が良好であるという観点からはテトラメチルエチレンジアミン等のアルキルアミン類が好ましい。これらの硬化遅延剤は単独で用いることもできるし、いくつかのものを併用することもできる。硬化遅延剤の添加量は、使用するヒドロシリル化触媒1molに対し、 $10^{-1} \sim 10^3$  モルの範囲が好ましく、より好ましくは1~50モルの範囲である。

【0048】本発明の封止剤には必要に応じて無機フィラーを添加してもよい。無機フィラーを添加すると、線膨張係数の低減化、材料の高強度化に効果がある。無機フィラーとしては、熔融シリカ、結晶性シリカ、超微粉

無定型シリカ、疎水性超微粉シリカ、球状シリカなどのシリカ類、アルミナ、水酸化アルミニウム、タルク、硫酸バリウムなどを挙げることができる。これらのうち硬化反応を阻害し難く、線膨張係数の低減化効果が大きいという観点からシリカ類が好ましく、添加した場合の粘度が低くなるという観点から球状シリカがさらに好ましい。これらの無機フィラーは低放射線性であることが好ましい。無機フィラーの添加量はとくに限定されないが、線膨張係数の低減化効果が高く、かつ封止剤の流動性が良好であるという観点から、全封止剤中の50~80重量%であることが好ましい。

【0049】また更に、本発明の封止剤の特性を改質する目的で、種々の樹脂を添加することも可能である。樹脂としては、ポリカーボネート樹脂、ポリエーテルスルホン樹脂、ポリアリレート樹脂、エポキシ樹脂、シアナート樹脂、フェノール樹脂、アクリル樹脂、ポリイミド樹脂、ポリビニルアセタール樹脂、ウレタン樹脂及びポリエステル樹脂シリコン樹脂などが例示されるがこれに限定されるものではない。樹脂としては各種エラストマーも添加することができる。

【0050】本発明の封止剤は上記各成分のみからなるものでも可能であるが、低粘度化などの目的で溶剤を配合することもできる。使用できる溶剤は特に限定されるものではなく、具体的に例示すれば、ベンゼン、トルエン、ヘキサン、ヘプタンなどの炭化水素系溶媒、テトラヒドロフラン、1, 4-ジオキサン、ジエチルエーテルなどのエーテル系溶媒、アセトン、メチルエチルケトンなどのケトン系溶媒、クロロホルム、塩化メチレン、1, 2-ジクロロエタンなどのハロゲン系溶媒を好適に用いることができる。溶媒は2種類以上の混合溶媒として用いることもできる。溶媒としては、トルエン、テトラヒドロフラン、クロロホルムが好ましい。使用する溶媒量は、用いる反応性(A)成分1gに対し、0~10mLの範囲で用いるのが好ましく、0.5~5mLの範囲で用いるのがさらに好ましく、1~3mLの範囲で用いるのが特に好ましい。使用量が少ないと、低粘度化などの溶媒を用いることの効果が得られにくく、また、使用量が多いと、材料に溶剤が残留して熱クラックなどの問題となり易く、またコスト的にも不利になり工業的利用価値が低下する。

【0051】本発明の封止剤には、接着性を付与するなどの目的のためカップリング剤を添加することもできる。カップリング剤としては、例えば分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基、イソシアネート基、イソシアヌレート基、ビニル基、カルバメート基、SiH基からなる群より選択される少なくとも1個の官能基と、ケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤を用いることができる。前記官能基については、中でも、硬化性及び接着性の点から、分子中にエポキシ基、メタクリル基、アクリル基が特に好ましい。具

体的に例示すると、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-グリシドキシプロビルトリメトキシシラン、3-グリシドキシプロビルトリエトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリメトキシシラン、2-(3,4-エポキシシクロヘキシル)エチルトリエトキシシランが挙げられる。また、メタクリル基あるいはアクリル基とケイ素原子結合アルコキシ基を有する有機ケイ素化合物としては3-メタクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-メタクリロキシプロビルトリエトキシシラン、3-アクリロキシプロビルトリメトキシシラン、3-アクリロキシプロビルトリエトキシシラン、メタクリロキシメチルトリメトキシシラン、メタクリロキシメチルトリエトキシシラン、アクリロキシメチルトリメトキシシラン、アクリロキシメチルトリエトキシシランが挙げられる。これらのうち硬化性を特に阻害せず接着性付与効果が高いという観点から、エポキシ官能基とケイ素原子結合アルコキシ基を有するシランカップリング剤が好ましく用いられる。具体的には、3-グリシドキシプロビルトリメトキシシランが特に好ましく用いられる。これらのカップリング剤は、単独で使用してもよいし、2種類以上を混合して使用することもできる。

【0052】本発明の封止剤には、その他、老化防止剤、ラジカル禁止剤、紫外線吸収剤、接着性改良剤、難燃剤、界面活性剤、保存安定改良剤、オゾン劣化防止剤、光安定剤、増粘剤、可塑剤、酸化防止剤、熱安定剤、導電性付与剤、帯電防止剤、放射線遮断剤、核剤、リン系過酸化物質分解剤、滑剤、顔料、金属不活性化剤、物性調整剤などを本発明の目的および効果を損なわない範囲において添加することができる。

【0053】本発明の封止剤としては上記したように各種組み合わせのものが使用できるが、耐熱性が良好であるという観点から、封止剤を硬化させて得られる硬化物のT<sub>g</sub>(粘弾性測定でのtanδのピーク温度)が50℃以上となるものが好ましく、100℃以上となるものがさらに好ましく、150℃以上となるものが特に好ましい。

【0054】本発明の封止剤としては、良好な作業性を得るためには100℃以下の温度において流動性があるものが好ましい。具体的には23℃における粘度が1000Pa・s以下のものが好ましく、500Pa・s以下のものがより好ましく、100Pa・s以下であるものがさらに好ましい。

【0055】本発明の封止剤を用いて各種電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体を封止することができる。ここでいう封止される各種電子部品、電気回路、電気接点あるいは半導体については特に限定されないが、電子部品としては例えばイグニッションコイルなどの自動車電装品、フライバックトランス、コンデンサなどが挙げられる。電気回路としては、各種基板が挙げられ

る。電気接点としては基板とケーブルの接続点、ケーブルとケーブルの接続点あるいは基板同士の接続点、基板と素子の接続点、ケーブルと素子の接続点などが挙げられる。半導体としてはトランジスタ、発光ダイオード、ダイオードなどの他、メモリー、論理回路などの各種IC、LSIが挙げられる。

【0056】具体的には、コンデンサ、トランジスタ、ダイオード、発光ダイオード、IC、LSIなどのポッティング、ディッピング、トランスファーモールド封止、IC、LSI類のCOB、COF、TABなどといったポッティング封止、フリップチップなどのアンダーフィル、BGA、CSPなどのICパッケージ類実装時の封止(アンダーフィル)などを挙げることができる。

【0057】本発明の封止剤は、あらかじめ混合し、封止剤中のSiH基と反応性を有する炭素-炭素二重結合とSiH基の一部または全部を反応させることによって硬化させて封止することができる。混合の方法としては、各種方法をとることができるが、(A)成分に(C)成分を混合したものと、(B)成分を混合する方法が好ましい。(A)成分と(B)成分との混合物に(C)成分を混合する方法だと反応の制御が困難である。(B)成分に(C)成分を混合したものに(A)成分を混合する方法をとる場合は、(C)成分の存在下(B)成分が水分と反応性を有するため、貯蔵中などに変質することもある。

【0058】封止剤を反応させて硬化させる場合において、(A)、(B)、(C)各成分それぞれの必要量を一度に混合して反応させてもよいが、一部を混合して反応させた後残量を混合してさらに反応させる方法や、混合した後反応条件の制御や置換基の反応性の差の利用により封止剤中の官能基の一部のみを反応(Bステージ化)させてから成形などの処理を行いさらに硬化させる方法をとることもできる。これらの方法によれば成形時の粘度調整が容易となる。

【0059】以上のような混合物、あるいはBステージ化物は室温、あるいは低温で実質的に硬化反応を進行させずに保存すること(いわゆる一液化)も可能である。そのために貯蔵安定性改良剤を必要に応じ添加することもできる。貯蔵安定性改良剤としては硬化遅延剤を用いることができ、硬化遅延剤の好ましい例、好ましい使用量は前記のとおりである。

【0060】硬化させる方法としては、単に混合するだけで反応させることもできるし、加熱して反応させることもできる。反応が速く、一般に耐熱性の高い材料が得られやすいという観点から加熱して反応させる方法が好ましい。

【0061】反応温度としては種々設定できるが、例えば30~300℃の温度が適用でき、100~250℃がより好ましく、150~200℃がさらに好ましい。反応温度が低いと十分に反応させるための反応時間が長

くなり、反応温度が高いと成形加工が困難となりやすい。反応は一定の温度で行ってもよいが、必要に応じて多段階あるいは連続的に温度を変化させてもよい。反応時間も種々設定できる。反応時の圧力も必要に応じ種々設定でき、常圧、高圧、あるいは減圧状態で反応させることもできる。

【0062】封止する方法も従来の封止剤に用いられる方法をはじめとして種々の方法をとることができる。例えば、ポッティング、ディッピング、あるいはスクリーン印刷によって封止することもできるし、トランスファーモールドなどのようにモールドイング封止することもできる。また、ディスペンスした後隙間に浸透させる方法（アンダーフィル）によっても封止することができる。

【0063】成形時に必要に応じ各種処理を施すこともできる。例えば、成形時に発生するボイドの抑制のために封止剤あるいは一部反応させた封止剤を遠心、減圧などにより脱泡する処理などを適用することもできる。本発明の封止剤を用いて上記したような方法によって半導体を封止することによって半導体装置を製造することができる。

#### 【0064】

【実施例】以下に、本発明の実施例および比較例を示すが、本発明は以下によって限定されるものではない。

（合成例1）1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、ビスフェノールA 114g、炭酸カリウム145g、アリルブロマイド140g、アセトン250mLを入れ、60℃で12時間攪拌した。上澄み液をとり、分液ロートで水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、その後水洗した。油層を硫酸ナトリウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体126gが得られた。<sup>1</sup>H-NMRにより、ビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化したビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。収率は82%であり純度は95%以上であった。この化合物の粘度は0.05 Pa・sであった。

【0065】（合成例2）1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、合成例1で合成したビスフェノールAジアリルエーテル500gを入れ、200℃で4時間加熱攪拌し、淡黄色の液体を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより、ビスフェノールAジアリルエーテルのアリル基が転位した2, 2'-ジアリルビスフェノールAであることがわかった。1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコにここで合成した2, 2'-ジアリルビスフェノールA 154g、炭酸カリウム145g、アリルブロマイド140g、アセトン250mLを入れ、60℃で12時間攪拌した。上澄み液をとり、分液ロートで水酸化ナトリウム水溶液により洗浄し、その後水洗した。油層を硫

酸ナトリウムで乾燥させた後、エバポレーターで溶媒を留去したところ、淡黄色の液体170gが得られた。<sup>1</sup>H-NMRにより、2, 2'-ジアリルビスフェノールAのOH基がアリルエーテル化した2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテルであることがわかった。この化合物の粘度は19.5 Pa・sであった。

【0066】（合成例3）1Lの3つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管をセットした。このフラスコに、合成例2で合成した2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル100gを入れ、200℃で4時間加熱攪拌し、淡黄色の液体を得た。<sup>1</sup>H-NMRにより、2, 2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテルのアリル基が転位した2, 2', 2'-テトラアリルビスフェノールAであることがわかった。この化合物の粘度は10 Pa・s未満であった。

【0067】（合成例4）1Lの4つ口フラスコに、攪拌装置、冷却管、滴下漏斗をセットした。このフラスコにトルエン150g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）15.6μL、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン500gを加えてオイルバス中で70℃に加熱、攪拌した。合成例1で製造したビスフェノールAジアリルエーテル64gをトルエン40gで希釈して滴下漏斗から滴下した。同温で60分攪拌後放冷し、ベンゾチアゾール4.74mgを添加した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去し、やや粘ちょうな液体を得た。<sup>1</sup>H-NMRによりこのものは1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンのSiH基の一部がビスフェノールAジアリルエーテルと反応したもの（部分反応物Aと称す）であることがわかった。この化合物の粘度は0.7 Pa・sであった。

【0068】（合成例5）100mLのナス型フラスコに、磁気攪拌子、冷却管をセットした。このフラスコに1, 3-ジオキソラン25g、トリアリルイソシアヌレート2.5g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン19g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）45.4μL、を加えてオイルバス中で80℃で3時間加熱、攪拌した。放冷し、ベンゾチアゾール250mgを添加した。未反応の1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサンおよびトルエンを減圧留去し、粘ちょうな液体を得た（部分反応物Bと称す）。この化合物の粘度は1 Pa・s未満であった。

【0069】（実施例1）合成例1で合成したビスフェノールAジアリルエーテル15.4g、1, 3, 5, 7-テトラメチルシクロテトラシロキサン（粘度は0.1 Pa・s未満）6.0g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液（白金として3wt%含有）2.65μLとを混合して本発明の封止剤とした。この封止剤は粘度

を測定すると1.2 Pa・sと非常に低粘度であった。この封止剤をポリイミドフィルムをひいた金属缶中に入れ室温で放置した。約10分後に発熱を伴って反応し硬化した。さらにオープン中で150℃/2時間硬化させることにより十分硬化し低温速硬化性を示した。得られたサンプルの吸水性を測定した。測定はサンプルを純水に23℃/24時間あるいは100℃/1時間浸漬した後の重量変化を求めることによって行った。得られた吸水率(23℃/24時間)は0.04%、吸水率(100℃/1時間)は0.2%と低い値であった。さらに得られたサンプルの誘電特性を測定した。得られた値は誘電率2.7、誘電正接0.01と良好な誘電特性を示した。得られたサンプルの耐熱性を測定した。粘弾性測定によって行ったところ、tanδのピーク温度は80℃であった。

【0070】(実施例2) 1,2-ポリブタジエン(日本曹達、B-1000、粘度は20 Pa・s未満)6.0g、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン6.0g、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)52.9μLとを混合して本発明の封止剤とした。この封止剤は粘度を測定すると3.3 Pa・sと非常に低粘度であった。この封止剤をポリイミドフィルムをひいた金属缶中に入れ、オープン中で150℃/2時間硬化させることにより十分硬化し低温速硬化性を示した。実施例1と同様の方法によって得られたサンプルの吸水性および誘電特性を測定した。得られた吸水率(23℃/24時間)は0.04%、吸水率(100℃/1時間)は0.2%と低い値であり、誘電率は2.4、誘電正接は0.003と良好な\*

\*誘電特性を示した。得られたサンプルの耐熱性を測定した。測定は粘弾性測定によって行った。400℃までの測定で、弾性率の低下、tanδのピークとも観測されず、高い耐熱性を示した。

【0071】(実施例3) 合成例2で合成した2,2'-ジアリルビスフェノールAジアリルエーテル9.7gと、1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン6.0gと、白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有)2.65μLとを混合して本発明の封止剤とした。この封止剤の粘度は20 Pa・s以下であった。この封止剤をポリイミドフィルムをひいた金属缶中に入れ、オープン中で150℃/2時間硬化させることにより十分硬化し低温速硬化性を示した。実施例1と同様の方法によって得られたサンプルの吸水性を測定した。得られた吸水率(100℃/1時間)は0.2%と低い値であった。得られたサンプルの耐熱性を測定した。粘弾性測定によって行ったところ、tanδのピーク温度は105℃であった。

【0072】(実施例4~12) 表1に示すとおり

(A)成分、(B)成分、(C)成分を混合し、本発明の封止剤とした(合成例で示したように部分反応物AおよびBは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している)。封止剤の粘度は各表に示す通りであった。なお、表中、上記ビニルベンゼン、ジビニルピフェニル、4-ビニルシクロヘキセン、トリアリルイソシアヌレート及びトリビニルシクロヘキサンの粘度は、いずれも0.1 Pa・s未満であった。

【0073】

【表1】

実施例	(A)成分	(B)成分	(C)成分	封止剤粘度(Pa・s)
4	2,2,2',2'-テトラアリルビスフェノールA(合成例3) 1.94g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.20g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.03wt%含有) 6.1μL	1未満
5	ジビニルベンゼン(新日鐵化学、DVB-960) 1.30g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.20g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.15wt%含有) 9.1μL	1未満
6	ジビニルピフェニル(新日鐵化学) 3.09g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.20g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.16wt%含有) 9.1μL	1未満
7	4-ビニルシクロヘキセン 1.08g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 1.20g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 4.1μL	1未満
8	トリアリルイソシアヌレート 0.60g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.44g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として3wt%含有) 4.0μL	1未満
9	トリアリルイソシアヌレート 1.66g	部分反応物A(合成例4) 2.63g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.3wt%含有) 3.0μL	1未満
10	トリアリルイソシアヌレート 0.75g	部分反応物B(合成例5) 0.97g	—	1未満
11	トリビニルシクロヘキサン 0.25g	1,3,5,7-テトラメチルシクロテトラシロキサン 0.58g	白金ビニルシロキサン錯体のキシレン溶液(白金として0.3wt%含有) 15.5μL	1未満
12	トリビニルシクロヘキサン 0.25g	部分反応物A(合成例4) 0.70g	—	1未満

【0074】これらの封止剤をポリイミドフィルムをひいた金属缶中に入れ、オープン中で200℃/2時間硬化させることにより十分硬化し、透明均一な硬化物と

えた。得られたサンプルの耐熱性を測定した。測定は粘弾性測定によって行った。実施例4の場合、400℃までの測定で、弾性率の低下、tanδのピークとも観測

されず、高い耐熱性を示した。実施例5の場合、 $\tan \delta$ のピーク温度は110℃であった。実施例7の場合、 $\tan \delta$ のピーク温度は150℃であった。

【0075】(比較例1)ビスフェノールA型エポキシ樹脂(油化シェルエポキシ、エピコート828)10.0g、酸無水物型硬化剤(油化シェルエポキシ、エピキュアYH306)12.0g、硬化促進剤(油化シェルエポキシ、エピキュア3010)1.0gを混合し封止剤とした。この封止剤をポリイミドフィルムをひいた金属缶中に入れ、オープン中で150℃/12時間硬化させた。実施例1と同様の方法によって得られたサンプルの吸水性を測定した。得られた吸水率(23℃/24時間)は0.7%、吸水率(100℃/1時間)は3.7%と高い値であった。

【0076】(実施例13)合成例1で合成したビスフェノールAジアリルエーテル6.2gと、合成例4で合成した部分反応物A5.2g、球状シリカ(日本化学、シルスターMF-10)11.4gを混合し、本発明の封止剤として真空中で2時間脱揮した。(合成例1で示したように部分反応物Aは本発明の(C)成分としての\*20

実施例	添加剤	塗膜密着性(基盤目試験の評点)	封止剤粘度(Pa.s)
14	—	0	1未満
15	カ ッ プ リ ン グ 剤 ビニルトリアセトキシシラン 8.4重量部	10	1未満
16	γ-メタクリロキシプロピルトリメトキシシラン 8.8重量部	2	1未満
17	γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン 8.1重量部	10	1未満
18	N-フェニル-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン 7.7重量部	2	1未満
19	シリカ(龍森、ヒューズレックスE1) 10重量部	4	—
20	シリカ(龍森、ヒューズレックスE1) 100重量部	7	—
21	シリカ(日本化学、シルスターMF-10) 10重量部	8	—

【0079】以上から本発明の封止剤にカップリング剤、フィラー等の添加剤の添加が可能であり、これらの添加により接着性その他の物性が改良可能であることがわかる。

【0080】(実施例22~24)合成例1で合成したビスフェノールAジアリルエーテルおよび合成例4で合成した部分反応物Aを表3に示すとおり混合し、本発明の封止剤とした。(合成例で示したように部分反応物A※

\*白金ビニルシロキサン錯体を含有している。)この封止剤は粘度を測定すると、5Pa・sであった。本封止剤を用いてエポキシFRPおよびアルミ基材を接着し、JISK6850に従ってせん断接着力を測定した。得られた値はエポキシFRP被着体に対して5.2MPa、アルミ被着体に対して3.8MPaであり十分な接着力を示した。

【0077】(実施例14~21)合成例1で合成したビスフェノールAジアリルエーテル15.4g、合成例4で合成した部分反応物A13.1g、および表2に示した添加剤を混合し、本発明の封止剤とした。(合成例で示したように部分反応物Aは本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。)この封止剤をガラス基材上に塗布し、オープン中で200℃/2時間硬化させることにより十分硬化し、透明均一な塗膜を与えた。得られた塗膜の密着性をJISK5400に従って碇盤目テープ法で評価した。

【0078】

【表2】

※は本発明の(C)成分としての白金ビニルシロキサン錯体を含有している。)この封止剤をガラス基材および銅基材上に塗布し、オープン中で200℃/2時間硬化させることにより十分硬化し、透明均一な塗膜を与えた。得られた塗膜の密着性をJISK5400に従って碇盤目テープ法で評価した。

【0081】

【表3】

実施例	(A) 成分	(B) 成分	封止剤中の、Si H基と 反応性を有する炭素－ 炭素二重結合の数/ Si H基の数	塗膜密着性 (基準目試験の評点)		封止剤粘度 (Pa. s)
				被着体		
				ガラス	銅	
2 2	ビスフェノールAジアリルエーテル (合成例1)	部分反応物A	3 / 1	8	6	1未満
2 3	ビスフェノールAジアリルエーテル (合成例1)	部分反応物A	1 / 1	3	8	1未満
2 4	ビスフェノールAジアリルエーテル (合成例1)	部分反応物A	1 / 3	9	8	1未満

【0082】以上から本発明の封止剤は封止剤中の炭素-炭素二重結合とSiH基との比率を変化させても硬化可能であり、これにより接着性その他の物性が改良可能

であることがわかる。

【0083】

【発明の効果】本発明の封止剤は、低吸湿性、低粘度、

低温速硬化性、低誘電率、低誘電正接を示す。また本発明の封止剤は十分な接着性を有しており、本発明の封止剤によって良好に電子部品、電気回路あるいは半導体等\*

＊を実用的に封止することが可能であり、信頼性、高周波特性の高い半導体装置を製造可能である。

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4H017 AA04 AB16 AC19 AD06 AE05  
4J002 CP04X GQ05  
4M109 AA01 CA04 CA07 CA12 CA21  
CA26 EA20 EC01 EC05 EC20